



DEÜ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK DERGİSİ
Cilt: 6 Sayı: 3 s. 41-56 Ekim 2004



TİCARİ AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

**(PRODUCTION OF THE COMMERICAL ACTIVATED CARBON AND
DETERMINATION OF THE PROPERTIES)**

ENVER YASER KÜÇÜKGÜL*

ÖZET/ABSTRACT

Aktif karbon, özellikle bitkisel orijinli karbonlu yapıların önce karbonizasyon ardından da aktivasyon süreci ile elde edilir. Karbonizasyon karbonlu maddelerin havasız ortamda pirolizlenmesi ile uygulanır. Aktivasyon sürecinde ise aktif karbona, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapı kazandırılması için termal işlemin yanı sıra kimyasal maddeler de kullanılabilir. Genellikle elektrik enerjisi ile birlikte kullanılan maddelerin istenilen aktif karbon türüne göre seçilmesi gerekmektedir. Ülkemizde su-atıksu ve gaz arıtım çalışmalarının yanı sıra çok çeşitli sektörlerde aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak ülkemizde ticari olarak üretilmeyen ve ithal edilen bu maddenin büyük döviz kaybına yol açmasının yanı sıra, günümüzde savunma sanayi için oldukça uygun kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı ülkemizin geleceği açısından stratejik olarak ayrı bir önem göstermektedir. Bu ve benzeri nedenlerle aktif karbonun yerli teknoloji ile üretimi gerekmektedir. Dünyada on civarında ülkede aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Buralarda pek çok türde üretilen aktif karbonun patentli sınırlı sayıda şirketler eliyle yürütülmektedir. Ürünün patentinin alınması için Türk Patent Enstitüsüne gerekli müracaatlar yapılmış ve inceleme aşaması başlatılmıştır. Üretilen aktif karbonun adsorplama kapasitesi ile fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

Activated carbon is obtained by the process of carbonization followed by activation of the initially carbonaceous material which is usually of vegetable origin. The product of the carbonization process, i.e. of pyrolysis of the carbon-containing material, conducted in the absence of air and any chemicals, is a material virtually inactive as regards adsorption, with a specific surface area of several $m^2 g^{-1}$. Activation is necessary to convert this product into an adsorbent of high porosity with a strongly developed surface area. Both these processes, carbonization and activation, are the object of continued research since they are very important from the practical point of view for the demand for active carbons of different properties is even increasing. In this paper, the production of active carbon is considered and its pore structure and chemical constitution of its surface are discussed. The methods of testing this first commercial activated carbon product of our country are described and its physical-chemical characteristics are discussed.

ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Aktif karbon, Adsorpsiyon, BET özgül yüzey alanı
Activated carbon, Adsorption, BET specific surface area

*Dokuz Eylul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İZMİR

1. GİRİŞ

Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atıksu arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Özetle günlük yaşamda çeşitli amaçlarla kullandığımız aktif karbon vazgeçilemez bir maddedir (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984). Ülkemizde ithal edilmek suretiyle kullanılmakta olmasına karşın gümrük kayıtlarına aktif karbon adıyla bir belgeleme yoktur. Bu nedenle yıllık kullanım miktarı için resmi bir rakam telaffuz etmek güçtür. Bu madde çeşitli adlar altında kimyasal veya reaktif madde statüsünde ülkeye giriş yapmaktadır. Bilinen en iyi adsorbanlardan biri olmasının yanı sıra günümüzde askeri amaçla kullanımı oldukça artmıştır. Stratejik önem kazanan aktif karbonun yerli teknoloji ile üretimi kaçınılmazdır. Bu çalışma kapsamında, bu alanda ülkemizde ilk kez üretimi yapılan ticari aktif karbonun adsorban özellikleri ile fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

2. AKTİF KARBON

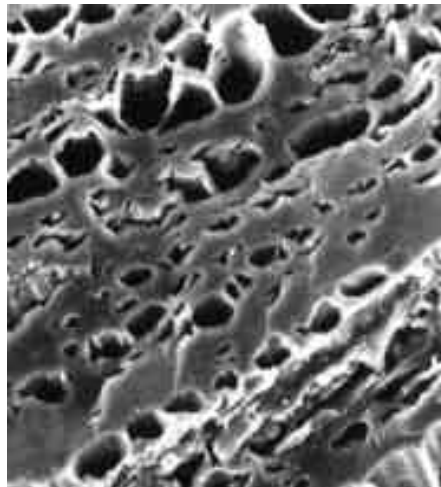
Aktif karbon, karbon içeren maddelerden yapılabilir. Bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Thcoboglanous, 1991). Aktif karbon bünyesinde 5 ile 20 oranında yararsız maddelerde bulunabilir, ancak kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir ve adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin % 0.1-0.2 oranına getirilmesi gerekmektedir (Choma ve Jaroniec, 1987). Aktif karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir (Jaroniec ve Choma, 1986). İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler $0.2-1.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ civarındadır. Yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir (Morgan ve Fink, 1997). Gözenek boyutları ise 0.3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir.

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18.yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. On beş yıl sonra ise Rus akademisyen Lovits'in organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin renginin gidermek için odun kömürü kullandığını görmekteyiz (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984). Sanayi uygulaması 1794 yılında İngiltere'de şeker sanayisinde renk giderici olarak kullanılması ile başlamıştır (Kadlec, 1979).

Aktif karbon; renk, tat, koku giderici olduğu gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de önemli bir maddedir. Her katı potansiyel adsorbandır (Jaroniec ve Choma, 1986). Fakat aktif karbon, mevcut adsorbanların içinde en ilginç olanıdır (Morgan ve Fink, 1997). Aktif karbonun yüzey yapısı çok uzun zamandan beri yoğun ilgi görmüş bir konu olmuş, yapısı hakkında detaylı bilgiler edinilmiş, yüzey fonksiyonel grupların karakterizasyonu için IRS (Internal Reflectance Spectroscopy) tekniğini kullanarak farklı aktivasyon koşulları altında aktif karbon üzerinde oluşan fonksiyonel grupların karakterizasyonu hakkında detaylı incelemelerde bulunmuştur. Ticari karbonlar, tahta, linyit,

kömür, kemik, petrol artıkları ve hindistan cevizi kabuklarını içeren değişik ham maddelerden hazırlanabilir. Ham madde genellikle CO_2 , CO , O_2 , H_2O buharı, hava ya da diğer seçilmiş gazlardan oluşan atmosferde, 300°C ile 1100°C arasındaki sıcaklıklarda aktive edilir ve bunu hava ya da su ile soğutma işlemi takip eder. Ticari karbonların üretiminde kullanılan ham maddelerin saf olmayan yapısından ve aktivasyon boyunca karbon yatakları içinde gelişen konsantrasyon ve sıcaklık gradyanlarından dolayı, çok heterojen ya da daha iyi bir ifadeyle karakterize edilmesi zor yüzeyler oluşabilmektedir (Şengül ve Küçükgül, 2001). Oksijenin aktif karbonla tepkimeye girdiği bilinmektedir. Saf CO_2 'de ya da vakumda aktive edilmiş karbonlar oda sıcaklığı ve altındaki sıcaklıklarda moleküler oksijenle tepkimeye girerler. Oksijenin, -40°C 'nin altındaki sıcaklıklarda tek yönlü olarak grafit tozuna kemisorplandığı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu kemisorplanan oksijen 200°C 'den yüksek oda sıcaklıklarında sadece CO_2 ve CO olarak giderilebilmiştir (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984). Geri dönülmez bir şekilde adsorplanan oksijenin bu çekimi, çok şiddetli olarak karbon yüzeyinde organik oksijen fonksiyonel gruplarının oluşumunu gösterir.

Genellikle aktif karbon yüzeyinde biri CO olarak diğeri de CO_2 olarak desorplanan iki tip oksijen fonksiyonel grubunun olduğu düşünülüyordu. Birçok araştırmacı 500°C 'den küçük sıcaklıklarda aktiflenmiş karbonların "asidik"; daha yüksek sıcaklıklarda aktive edilenlerin ise "bazik" karbonlar olduklarını deneysel olarak göstermişlerdir. Asidik karbonlar, seyreltilmiş nötral ya da alkali suyun pH'ını düşürebilme yeteneğinde ve oldukça hidrofilik olan karbonlar olarak tanımlanmıştır. Bazik karbonlar ise belirli anyon adsorpsiyonunda asidik çözeltilerle etkileştiklerinden dolayı asit-baz anlamındaki gibi bazik değildir. Fakat nötral ya da asidik bir çözeltinin pH'ını yükseltme yeteneğinde oluşları ve hidrofobik özellikleriyle karakterize edilirler. Brauner, aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin, küçük ve düzenli gözenek sistemiyle ilişkili olduğunu belirtmiştir (Kadlec, 1979). Aktif karbonun en önemli özelliği iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır (Norit, 1983; Morgan ve Fink, 1997). Maddenin granüllerinin ya da partiküllerinin küçük geometrik alanları ile ilişkili olarak bu geniş toplam alan, sadece küçük kılcallar tarafından sağlanabilen çok geniş bir iç yüzeyin varlığını gösterir (Weber ve Canale, 1972). Karbon tarafından çözeltilen adsorpsiyonda gözlenmiş ilişkilerin açıklanmasında, gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir.



Şekil 1. Elektron mikroskobu ile aktif karbonun gözenek yapısı
(<http://www.activated-carbon.com/carbon.html>)

Aktif karbonun üretiminde tüm yöntemler arasında diğerlerine göre daha sık rastlanılan iki işlem vardır. İlk adım “karbonizasyondur”. Bu adımda ham madde karbonlaşmış kalıntıya, grafit benzeri yumuşak polinükleer aromatik sistemlere piroliz edilir. Düzenli yığınlar halinde dağıtılmış grafit benzeri tabakalar, genellikle hidrojen ve hidrokarbon radikallerinden oluşan fonksiyonel gruplar olarak ifade edilirler. İkinci adım ise “aktivasyon”dur. Bu adım pirolizlenmiş kalıntıda gözenekli yapılar geliştirmek için planlanmıştır. Bu adım boyunca kalıntı karbonun yaklaşık %50’ si tüketilmiş olur. Gözenekler, yakmayla ya da grafit tabaka yığınlarından tabaka parçalarının oksidasyonuyla ya da daha az sabit olan uçta bulunan grupların giderimiyle, çatlatılmasıyla oluşturulmuştur. Grafitik sınırlar içine giren kanallar ve ayrıca tabaka yığınları arasındaki çok küçük çatlaklar, genellikle 1000Å’dan daha büyük çaptadırlar ve makro gözenek olarak adlandırılırlar. Grafitik tabakalar içinde ve bu tabakalara paralel olan yaklaşık olarak 10-1000Å çapındaki yarıklar ise mikro gözenek olarak adlandırılırlar. Genel olarak, makro gözenek sisteminin aktif karbonların toplam yüzey alanına ve adsorplama kapasitesine daha az katkısı vardır. Gözenek hacminin fazlalığı dolayısıyla yoğunluk kaybından dolayı, aktif karbondaki yüksek yüzdedeki makro gözenek hacminin birçok durumda açık dezavantajı vardır. Diğer bir yandan içsel partikül transferinin gözenekli karbonun kavrama kinetiklerini kontrol ettiği durumlar için daha geniş makro gözeneklerin kapasitesinden tam olarak yararlanılması, daha geniş gözeneklere transferi oldukça kolaylaştırarak ve hızlandırarak ilerlemeyi sağladığından hatırı sayılır bir şekilde faydalı olabilir.

Aktif karbonun toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacminin belirlenmesi için helyum gibi inert bir gazla, makro gözenek hacminin belirlenmesi için civa ile yer değiştirilmesiyle ölçülebilir. Bununla birlikte, atmosfer basıncında Hg, yaklaşık olarak 106,000 Å çapından daha küçük gözeneklere sızamayacaktır. Bundan dolayı basit Hg ve He değişim ölçümleri gözenek boyutu dağılımıyla ilgili olarak yeterli ve kesin bir bilgi veremeyecektir. Ritter ve Drake, karbonun gözenek hacmi boşaltılarak ve değişik basınçlarda karbon içine Hg göndererek içindeki çapların ölçümü için bir metot belirlemişlerdir (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984). Bu metoda göre her basınç değerinde karbon içine sızan Hg hacmi izlenir. 196 kilopascal’ın altındaki basınçlarda, civa yaklaşık olarak 1000 Å çapındaki gözeneklerin içine sızar. Uygulanan basınç, P aşağıdaki eşitlik yardımıyla gözenek boyutuna çevrilebilir.

$$d = \frac{4\gamma * \cos \theta_c}{P} \quad (1)$$

Burada, γ yüzey gerilimi, θ_c su-civa değme açısı, d ise gözenek çapıdır. Karbona sızan Hg hacmi grafiksel olarak çapın bir fonksiyonu olarak gösterilebilir.

Değişik doğal kömür türleri, çeşitli ön arıtılmış kömürleri, külü, metal oksitlerini, odun talaşlarını, çürümüş bitkileri ve birçok değişik silikat maddelerini içeren çok sayıda katı maddeler alternatif adsorban araştırmalarında denenmiştir (Şengül ve Küçükgül, 2001). Rejenerasyon, aktif karbonun atıksu arıtımındaki kullanımlarında göz önünde tutulması gereken en önemli konulardan biridir. Granüler karbon termal tekniklerle en az 15 kez başarılı doygun kullanımdan sonra rejenere edilebilir. Aktif karbonlar, yüksek oranda mikro gözenek içeren maddelerdir. Çok fazla gözeneklilik, aktif karbona istisnai adsorptif özellikler sağlayan geniş yüzey alanını oluşturur. Piyasadaki ticari aktif karbonlar granüler, toz ve pelet formunda bulunurlar. Bu formların boyutları ve kullanıldığı yerler aşağıda verilmiştir:

GAC (Granüler Aktif Karbon): 0.2-5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküller. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

PAC (Toz Aktif Karbon): Baskın olarak 0.18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.

Pellet AC (Pellet Aktif Karbon): Basınçla sıkıştırılmış ve 0.8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığın ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

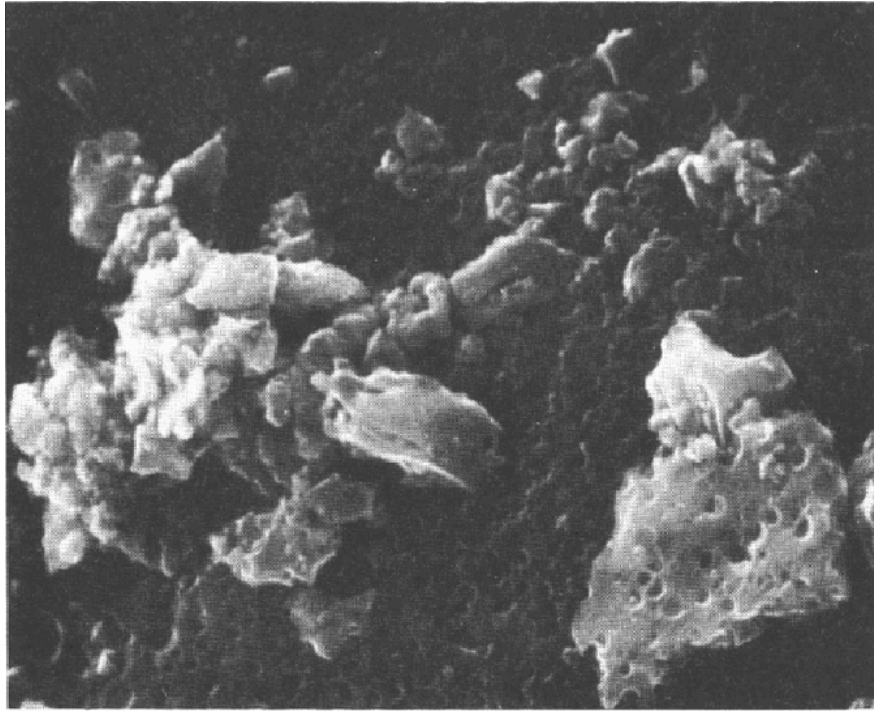
3. AKTİF KARBONDAKİ GÖZENEKLERİN ŞEKİLLERİ VE BOYUTLARI

Herhangi bir aktif karbon partikülünde değişik ölçülerde gözenekler bulunur. IUPAC'a göre gözenekler şöyle sınıflandırılır:

- Mikro gözenekler (yarıçapı 1 nm'den küçük olanlar),
- Mezo gözenekler (yarıçapı 1-25 nm olanlar),
- Makro gözenekler (yarıçapı 25 nm' den büyük olanlar).

Karbona adsorplama kapasitesi kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Mikro ve mezo gözenekler aktivasyon prosesi boyunca oluşur. Aktivasyon basit olarak kimyasal reaksiyonlar yardımıyla gözeneksiz ham maddede gözenekler geliştirmektir (Norit, 1983). İki çeşit aktivasyon prosesi vardır. Bunlar tarihsel kullanım sırasıyla “buhar aktivasyonu” ve “kimyasal aktivasyon”dur. Bu iki işlem başlıca farklı gözenek yapıları verir.

Granüler aktif karbonlar (GAC) ayrıca makro gözeneklere de sahiptir. Bu gözenekler gerçek adsorpsiyonun olduğu mezo ve mikro gözeneklere (partikülün içine) hızlı girişi sağlar. Toz aktif karbonlarda (PAC) küçük partikül boyutlarının bulunmasından ve makro gözeneklerin genelde bulunmamasından dolayı PAC'a giriş sorun yaratmaz.



Şekil 2. Aktif karbonun yüksek oranda gelişmiş gözenekliliğini gösteren “Makro gözenek” aralığındaki elektron mikroskopisi ile alınan fotoğrafı. Gösterilen alan 15.8 μ x 12.5 μ (<http://www.activated-carbon.com/carbon.html>)

Buharla aktifleştirilmiş karbonlardaki mikro ve mezo gözenek yapısını anlayabilmek için aktivasyon işleminin hemen öncesindeki maddenin yapısını incelemek daha faydalı olacaktır. Buhar aktivasyonunu yürüten basamak ham maddenin (çürümüş bitki, linyit, kömür) karbonlaşmasıdır. Buhar aktivasyonunda kullanılan karbonlaşmış ham maddelerin hepsi “bazal yüzeyler” olarak adlandırılan çok küçük grafit benzeri yüzeylerden oluşur. Bazal yüzeyler, uçlarında diğer atomları içeren bazı yüzey fonksiyonel gruplarıyla birlikte daha çok aromatik karbon atomlarından oluşur. Bazal yüzeyler, düz ya da bükülmüş, 0.35 nm kalınlığında ve birkaç nanometre genişlik ve uzunluğundadır. Karbonlaşmış maddede, birçok bazal yüzey en sık istifleme şeklinde olabilir. Aynı yöndeki çok sayıdaki bitişik yüzey, grafit benzeri bir yığın oluşturacaktır. Diğer yerlerde yüzeylerin yönü tamamen rasgele olacaktır. Buhar aktivasyonu prosesinde, karbonlaşmış madde yaklaşık 1000 °C sıcaklıktaki buhar ile reaksiyona sokulur. Bu koşullarda, karbon atomlarının bir kısmı gazlaşma ile gider:



Birçok etkenden dolayı, karbonlaşmış maddedeki farklı bazal yüzeylerin bu gazlaşma reaksiyonu boyunca değişik aktiviteler gösterir. Sonuç olarak, bazı yüzeyler giderilirken diğerleri kalır. Böylece çok gözenekli bir yapı oluşmuş olur. Üretim metodunun sonucu olarak, mikro gözenekler genelde yarık şeklindedir. Mikro gözenek duvarları, bazal yüzeylere bitişik geniş düz kenarlardır. Aktivasyon adım adım mikro gözenekleri mezo gözeneklere genişletir.

4. KİMYASAL YOLLA AKTİVE EDİLMİŞ KARBONLARDA MİKRO VE MEZO GÖZENEKLER

Kimyasal aktivasyon prosesi, karbonlaşmanın ve aktivasyonun aynı zamanda ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı buhar aktivasyon prosesinde farklıdır. Kimyasal yolla aktifleştirilmiş karbonlar, aktivasyon kimyasalının (genellikle fosforik asit) yeni karbonlaşmış madde (örneğin talaş) ile karıştırılmasıyla üretilir. Karbonlaşma sıcaklığı yaklaşık 500°C’dir. Aktivasyon kimyasalı, tahtayı kabartır ve selüloz yapısını açar. Karbonlaşmada kimyasal madde kömüre destek olur ve yapının küçülmesine izin vermez (Dubinin, 1980; Dubinin, 1996). Sonuç, aktifleştirici madde ile doldurulmuş gözenekli bir yapıdır. Kalıntılar karbonun yıkanmasıyla giderilir. Oldukça düşük proses sıcaklığının bir sonucu olarak, kimyasal yolla aktifleştirilmiş karbondaki grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her partikül, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül ya da neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün değil pürüzlüdür ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok da oksijen) içerir. Sonuç olarak, kimyasal yolla aktifleştirilmiş karbonlar, buharla aktifleştirilmiş karbonlardan daha az hidrofobiktir.

5. GÖZENEKLERİN PRATİK UYGULAMALARDAKİ ETKİLERİ

Sıvı Fazdaki Uygulamalar; Sıvı faz uygulamalarının çoğu yüksek moleküler ağırlıktaki maddelerin (örneğin; renkli yapılar ya da hümitik maddeler) adsorpsiyonunu içerir. Mikro gözenek sisteminin büyük bir kısmı, boyutlarından dolayı bu türlerin çoğunu kabul etmez. Bunun için, fazla miktarda mezo gözenekli karbonlar gerekir ve yüksek miktarda toplam yüzey alanına sahip (mikro gözenekli) karbonlar kullanılmaz (Weber ve Canale, 1972). İdeal

olarak, karbon, adsorplanacak molekülün boyutundan biraz daha büyük boyutta olan çok fazla sayıda gözeneklere sahip olmalıdır.

Ağır Metal Bileşiklerini İçeren Uygulamalar; Birçok metal bileşiklerinin adsorpsiyonu bileşik ile karbon arasında kimyasal bir bağ oluşumunu içerir. Dolayısıyla burada karbon kimyası çok önemlidir. Çözeltideki altın siyanürünün adsorpsiyonu bu tür uygulamalara iyi bir örnektir. Buharla aktive edilmiş karbonlar, özellikle altın siyanürü üzerinde yüksek çekim gücüne sahiptir. Kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlar her durumda daha gözenekli olabilmelerine rağmen buharla aktive edilmiş karbonların uyguladığı kadar altın siyanürüne çekim uygulamazlar. Değişik tipteki buharla aktive edilmiş birçok karbon arasında küçük fakat anlamlı farklılıklar bulunur. Bu farklar, kimyasal yapıdaki farklılıklardan ve üretim metotlarındaki farklılıklardan dolayı gerçekleşir.

6. FARKLI AKTİF KARBON TİPLERİNDEKİ MİKRO VE MEZO GÖZENEKLER

Toz Aktif Karbonlar; Buharla aktive edilmiş çürümüş bitki, linyit ve hindistan cevizi kabuğu bazlı karbonların gözenek boyutlarının dağılımı incelendiğinde; çürümüş bitki bazlı karbonların, hem mikro hem de mezo gözeneklerin varlığından dolayı çok amaçlı kullanıma olanak tanıyan bir karaktere sahip oldukları görülmüştür. Linyit bazlı karbonların gözeneklerinin, yalnız 1-4 nm aralığındaki çaplardaki gözeneklerden değil, ayrıca mükemmel bir kullanım kolaylığı sağlayan daha geniş mezo gözeneklerden oluştuğu ve linyit bazlı karbonların oldukça mezo gözenekli olduğu görülmüştür. Hindistan cevizi kabuğu bazlı karbonların tamamen mikro gözenekli yapıya sahip olduğu ve sadece düşük moleküler ağırlıktaki maddelerin giderilmesine uygun olduğu görülmüştür (Jankowska vd., 1991). Çünkü daha yüksek moleküler ağırlıktaki maddelerin varlığı çoğunlukla mikro gözeneklerin girişlerini kolaylıkla tıkayarak performansı engellerler (Weber ve Canale, 1972). Kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlara bakıldığında ise bu tip karbonların mikro ve mezo gözenek aralıklarında son derece gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülür. Bununla birlikte, buharla aktive edilmiş karbonlarla karşılaştırıldıklarında, kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlar daha az hidrofobik ve daha fazla negatif yüklü gözenek yüzeyi sağlarlar.

Basınçla Sıkıştırılmış ve Kırık Tip Granüler Karbonlar; Çürümüş bitki bazlı sıkıştırılmış karbonlar değişik gözenek boyut dağılımlarında üretilebilir. Mikro gözenek tipte olanları baskın olarak gaz fazı uygulamalarında ve altın kaplamacılığında kullanılır. Diğer tipte olanlar ise hem mikro hem de mezo gözeneklere sahiptir ve çoğunlukla küçük ve büyük moleküller içeren sıvı faz uygulamalarında (su arıtımında) kullanılır (Klinik, 1981). Kırık tip kömür bazlı karbonlar, hem mikro hem de mezo gözenekleri birlikte içerir. Kırık tip (sıkıştırılmamış) çürümüş bitki bazlı karbonlar farklı gözenek boyutları dağılımı sağlarlar ve bundan dolayı ayrıca çok amaçlı kullanım sağlayan bir karaktere sahiptir (Norit, 1983). Linyit ya da hindistan cevizi kabuğu bazlı granüler aktif karbonlar, toz çeşitlerindekiyle aynı mikro ve mezo gözenek yapılarına sahiptir.

7. ÇALIŞMA KAPSAMINDA YÜRÜTÜLEN AKTİF KARBON ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Üretim şekli olarak kullanılan yöntem şu anda diğer aktif karbon üreticilerinin kullanmadığı bir yöntemdir. Çalışmalar TEKNOPARK Aktif Karbon Teknoloji Sitesi Sanayi ve Ticaret A. Ş. tesislerinde gerçekleştirilmiştir. Üretim tekniğinin diğer teknolojilerden başlıca farklılıkları kısaca şu şekilde özetlenebilir.

1. Diğer teknolojilerde ısıtma, sıvı veya gaz yakıtlarla karşılanırken burada elektrik enerjisi ile üretim gerçekleştirilmiştir,
2. Diğer sistemlerde yüksek debili yüksek sıcaklıktaki baca gazı problemi bu tesiste yok edilmiştir. Reaktör çıkışında düşük debide gaz çıkışı olduğundan art yakıcı sayesinde reaksiyon gazları olan CO ve H₂ gazları yakılarak CO₂ ve H₂O haline dönüştürülürken ortaya çıkan toplam baca gazı kütlesi klasik sistemlere göre çok daha azdır. Klasik sistemlerde ısıtma için kullanılan yakıtın getirdiği baca gazları da çevresel olarak ek yük getirir.
3. Gerektiğinde farklı özelliklerde aktif karbon üretilmesi istendiğinde sistem buna müsaade edebilir. Fakat diğer sistemlerde bu tip değişiklik bazen imkansızdır. Sistem üzerinde mekanik olarak herhangi bir değişiklik yapmadan sadece kumanda panosundan kontrol ederek MB# 90'dan MB#400 değerlerine kadar ek enerji ve zaman tüketmeden ürün alabilmek mümkün olmuştur. Birçok reaktör tasarımı bu tip değişikliklere izin vermemektedir.
4. Sistemde sıcaklık kontrolü diğer sistemlere göre çok daha hassastır ($1100^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$)
5. Sistem güvenliği bakımından klasik sistemlere göre çok daha emniyetlidir. Reaktör çalışma alanlarında sıvı ya da gaz fazda yakıt olmadığından ve kızgın buhar üretiminin de reaktörün iç kısımlarında gerçekleştirilmesinden riskler azaltılmıştır. Sistemin geliştirilmesi sırasında ortaya çıkan şiddetli patlamaların (baca gazının patlaması vb.) sayesinde sistemin mekanik mukavemeti yaklaşık 30 kez test edilmiş ve patlama sebepleri kökten yok edildikten sonra da oldukça kararlı bir şekilde çalışan bir sistem haline dönmüştür.
6. Tamamen yerli teknoloji ve malzemeleri kullandığı için hiçbir şekilde dışa bağımlı değildir. Daha önce bu konuda alınmış patentlerin incelenmesi nedeni ile kesinlikle herhangi bir lisans-patent ihlali sorunu taşımamaktadır.

Üretim tekniğinin sağladığı avantajlar aşağıda verilmiştir:

- İsteğe bağlı özelliklerde aktif karbon üretebilme avantajı. Farklı hammaddeleri kullanabilme avantajının yanı sıra aynı üründe farklı gözenek dağılımı yaratarak çok değişik ihtiyaçlara cevap verebilecek şekilde tasarlanmış ve test edilmiştir.
- Diğer üretim yöntemlerinde karşılaşılan yüksek enerji maliyetleri,
- Diğer üretim yöntemlerinde karşılaşılan yüksek baca gazı sıcaklığı ve buna bağlı teknik-çevresel problemler.
- Herhangi bir kurumdan veya kişiden teknoloji veya lisans alınmadığı için istenildiğinde dünya pazarına girebilme avantajı. Lisans alarak kurulan işletmelerde bu husus oldukça büyük sıkıntılar yaratır.

Üretimde kullanılan Reaktör: düşey, izolasyonlu, inert gaz, elektrot, buhar ve diğer reaktiflerin girişine uygun inşa edilmiş on metre gövde yüksekliğindedir. Isıtma işlemi elektrik kullanılarak uygun elektrodlarla gerçekleştirilmektedir. Aktifleştirme işleminde su buharı ve reaktif kullanılmaktadır. Sistemin sıcaklık kontrol yedi noktadan denetlenmekte ve hedeflenen sıcaklıktan sapma $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmemektedir. Yükleme ve boşaltmada süreklilik sistemi uygulanmakta, çıkışı yapılan ham ürün mekanik olarak istenilen boyutlara öğütülerek ambalajlanmaktadır.

8. ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN GENEL ÖZELLİKLERİNİN SAPTANMASI

TEKNOPARK reaktöründe üretilen aktif karbonlarla ilgili olarak a) Fiziksel testler, b) Kimyasal ve fizikokimyasal testler, c) Adsorpsiyon testleri olmak üzere üç ayrı grup çalışma yapılmıştır.

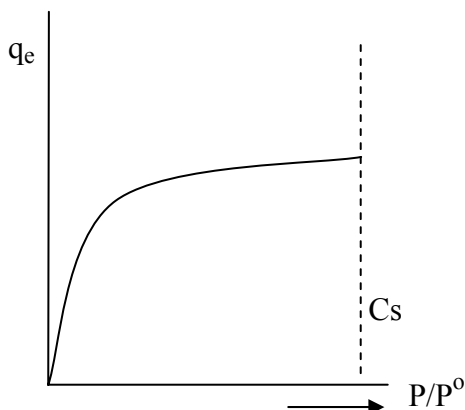
8.1. Adsorpsiyon Testleri

Aktif karbonun özellikleri genellikle sıvı fazda gerçekleşen adsorpsiyon izotermelerini saptayarak hesaplanabilir (Klinik, 1981). Sulu çözeltiden bir test maddesinin adsorpsiyonun belirlenmesi ile aktif karbonun adsorplama karakteri genellemesi yapılamaz.. Bu ve benzeri nedenlerden dolayı, aktif karbonun adsorptif özelliklerinin belirlenmesi için farklı adsorbantların deney sonuçları karşılaştırılarak karar verilir. Bu çalışmada üretilen aktif karbonlar için adsorpsiyon testlerinden; (i) iyot adsorpsiyonu (iyot numarası), (ii) metilen mavisi adsorpsiyonu (metilen numarası), (iii) BET N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon testleri, ve (iv) MIB ve GEOSMIN testleri yapılmıştır. İlk üç teste ait sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Dördüncü sırada yer alan test ise içme suyu arıtma tesislerinin aktif karbon ihtiyacının karşılanması için İSKİ (İstanbul Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi) tarafından yapılan ihale kapsamında uygulanmış olup çalışmada sunulan PAC (toz aktif karbon) numunemiz uluslararası firmalarla bu testte rekabet ederek %80'in üzerinde MIB ve GEOSMIN arıtımı gerçekleştirmiştir. Diğer firmaların örnekleri bu testte başarılı olamamışlardır. Bilindiği gibi MIB (2-methylisoborneol) ve GEOSMIN (kokuya yol açan maddeler) içme suları kaynaklarının en önemli kalite parametreleridir. Bu testler henüz İSKİ haricindeki kurumlarca yapılamamaktadır.

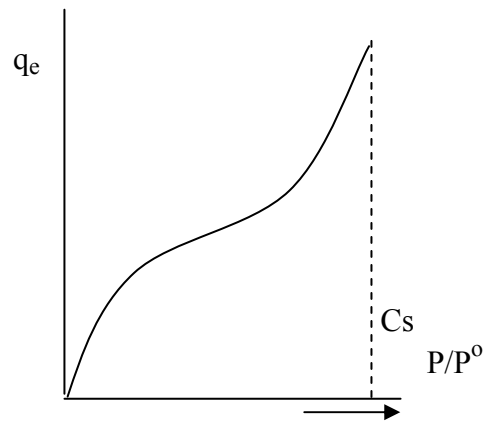
İyot Adsorpsiyonu (İyot Numarası): İyot numarası, 0.02 N kalıntı iyot derişiminde 1 g aktif karbonun adsorplamış olduğu iyot miktarının ifadesi olup, aktif karbonun küçük moleküler yapıları adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür. AWWA standardına göre bu değer 500 mg/g karbon'dan az olmamalıdır (APHA, AWWA, WPRC, 1989). Bu test ASTM D4607'ye göre yapılmıştır.

Metilen Mavisi adsorpsiyonu (metilen numarası): Metilen Mavisi adsorpsiyonu (metilen numarası) TS 11572 standardına göre yapılmıştır. Bu test metilen mavisinin testte belirtilen derişimli çözeltisinin adsorblayabildiği metilen mavisi moleküllerinin mg cinsinden değerini göstermekte ve aktif karbonun büyük moleküler yapıları adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür.

BET N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon testleri: Langmuir adsorpsiyon modeli, çözünen maddenin tek tabaka oluşturduğu adsorpsiyon için geçerlidir. Oysaki BET (Brunauer, Emmett, Teller) modeli, çok tabakalı adsorpsiyon için izoterm gösterir. Her iki eşitlik de adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri kabulü ile sınırlandırılmıştır. Langmuir izotermi Şekil 3'de, BET izotermi ise Şekil 4'de gösterilmiştir. Her iki şekilde de P/P^0 bağıl basınca karşı adsorplanan miktarlar grafiğe (q_e) geçirilir. Verilen sıcaklıktaki çözelti için, çözünenin doymuş derişimleridir.



Şekil 3. Langmuir İzotermi



Şekil 4. BET İzotermi

Çok tabakalı adsorpsiyon için uygun olan BET izotermi, adsorpsiyonun tek-tabaka olduğu durumda Langmuir modeline indirgenmiş olur. Langmuir izoterminin kabulü, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve adsorbatın yüzeyinde adsorplananın tek tabaka oluşturduğu şeklindedir. Diğer bir varsayım da, adsorbatın yüzeyde hareket etmediğidir. BET izotermi, yüzeyde çok sayıda adsorbat molekül tabakasının oluştuğunu ve Langmuir eşitliğinin bu tabakalardan her birine uygun olduğunu kabul eder. BET modelinin diğer bir kabulü de, başka bir tabakanın başlaması için, önceki tabakanın tamamlanmış olması gerekmediğidir. Bu çalışma kapsamında adsorpsiyon testleri için alınan TGM01, TPM01, TPM02, TPM03 Kodlarını taşıyan ilki granüler (%50, 2 mm, %50, 3 mm boyutlarındaki karışım) diğer üçü toz olan örneklerde azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri, CHEMNITZ Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi Teknik Kimya laboratuvarında/Almanya Sorptomatic 1990 Model Gaz Adsorpsiyon cihazında 77 K'de N₂ (sıvı azot) gazının adsorplanmasından elde edilmiştir. Ölçümde minimum 50'şer noktada adsorpsiyon ve desorpsiyon testleri uygulanmış ve sonuçlar aşağıda Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de sırayla sunulmuştur. Adsorpsiyon-Desorpsiyon test sonuçlarının veri tablosu ise Çizelge 1'de sunulmaktadır. Bu tabloda kodları belirtilen örnekler BET-N₂ özgül yüzey alanı m²/g, gözenek özgül hacmi V_m cm³/g, değişim değeri ve sonuçların korelasyon değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Gözenek boyut dağılımında hesaplamasında Dollimore-Heal yöntemi ile desorpsiyon işlemi verilerde kullanılmıştır.

Çizelge 1. 77°K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sonuçları

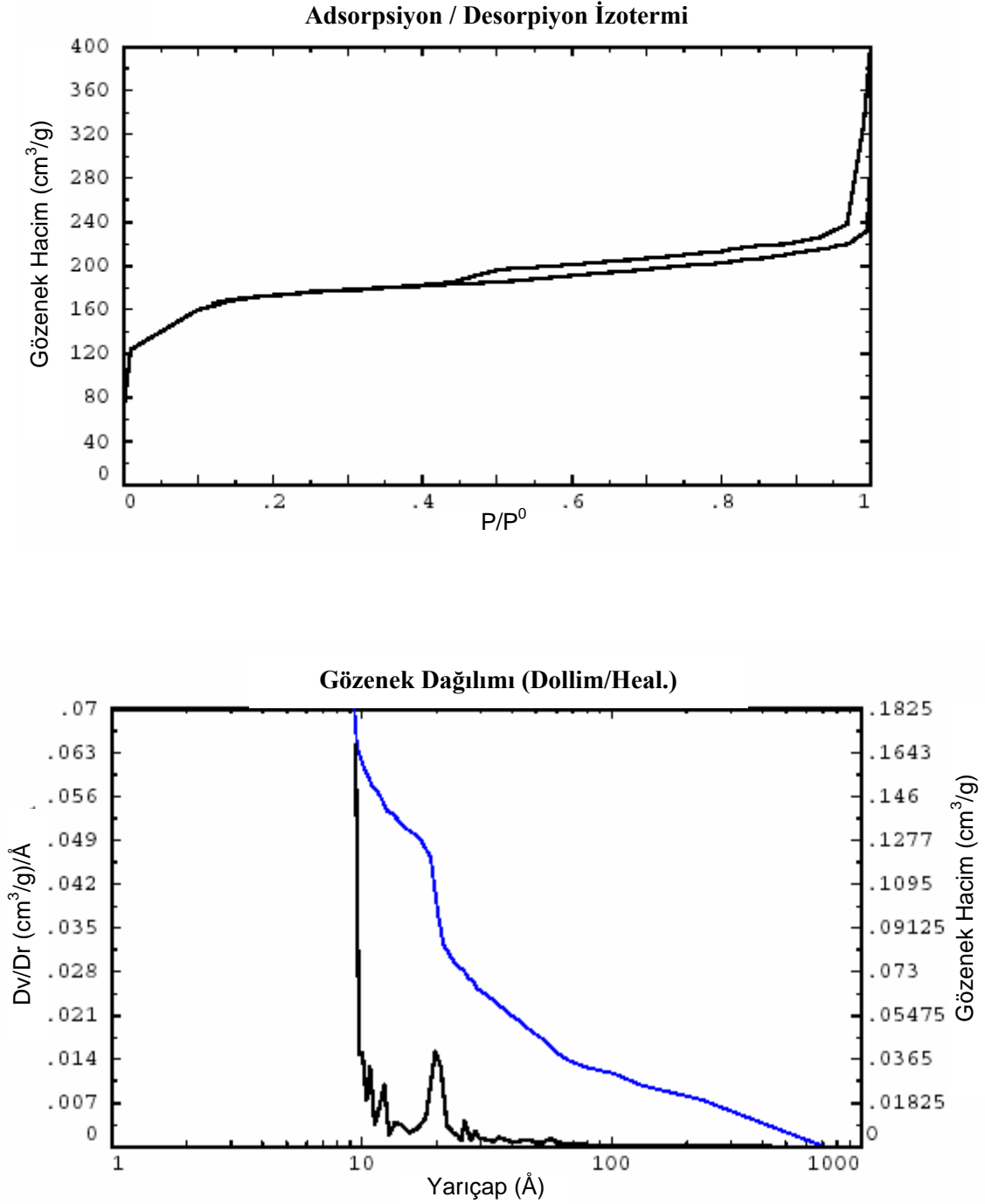
	TGM01	TPM01	TPM02	TPM03
Spesifik yüzey alanı m ² /g	539	850	449	742
Gözenek hacmi cm ³ /g	124	195	103	171
C değeri	- 45.34	-92.28	-247.99	-726.26

8.2. Fiziksel ve Kimyasal Testler

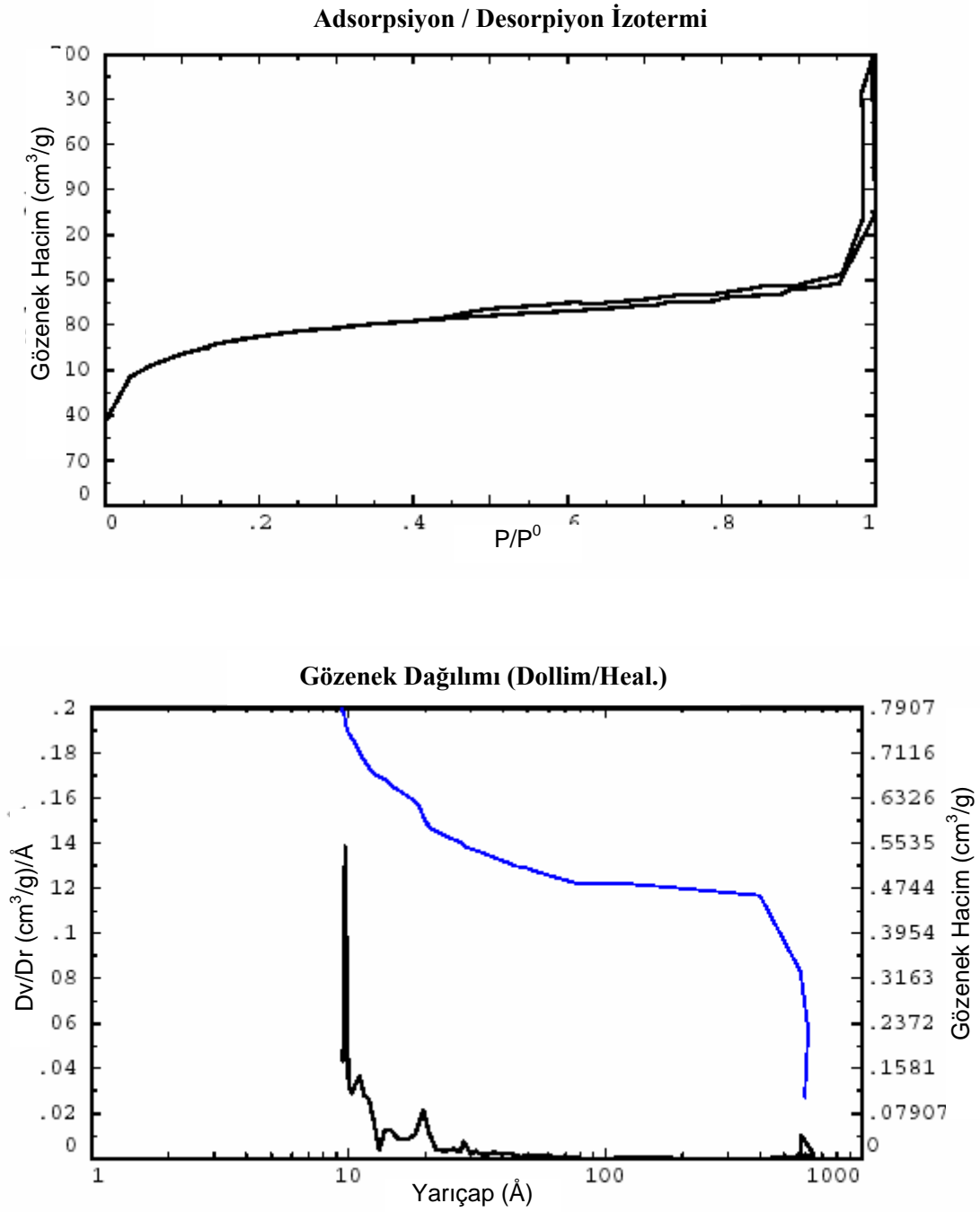
PAC ve GAC örneklerinde standartlarda istenilen; nem içeriği, kül içeriği, pH değeri, boyut analizi ve arıtma için önemli olan klorür ve kükürt testleri yapılmış ve sonuçlar aşağıda Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Örneklerde belirlenen fiziko-kimyasal özellikler ve adsorpsiyon sayıları

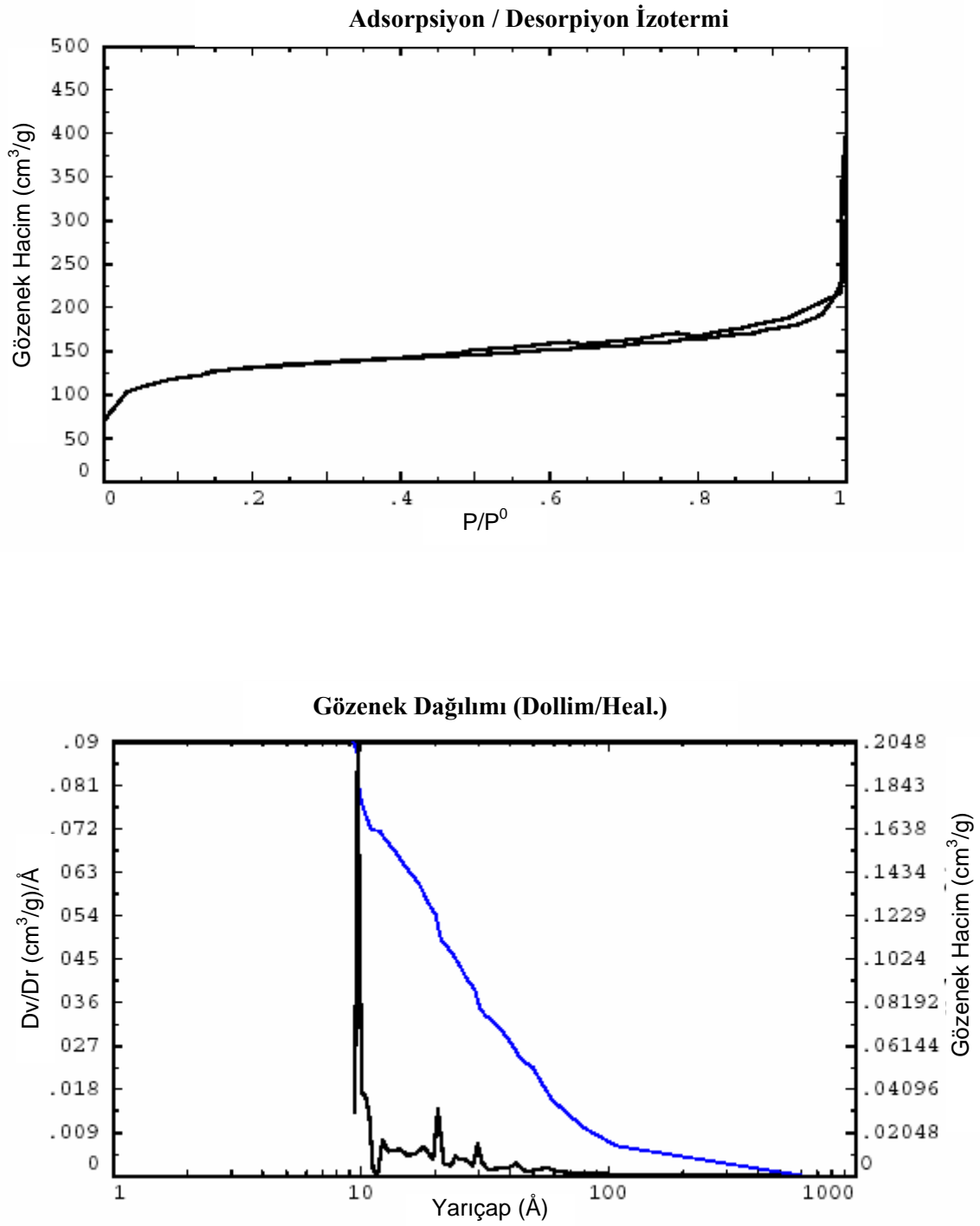
Parametreler	PAC	GAC
Tane boyutu	50µm	% 50: 2 mm % 50: 3 mm
Metilen değeri (mg/g)	420	-
İyot sayısı (mg/g)	995	280
Nem (%)	1.5	2.5
Kül (%)	2.5	4.2
Kükürt (mg/kg)	n.d.	n.d.
Klorür (w/w %)	0.26	0.06



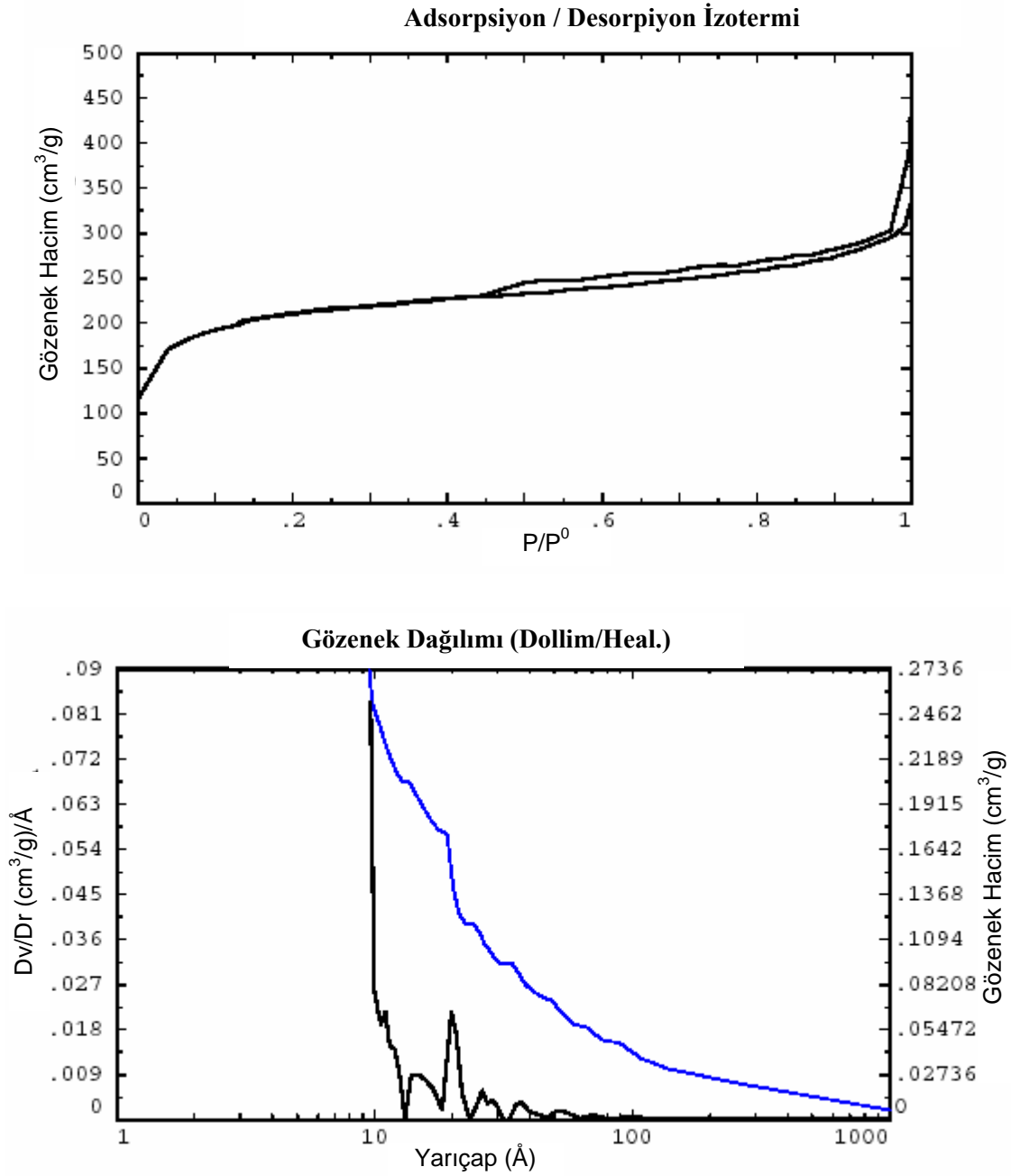
Şekil 5. TGM01 Kodlu GAC için BET Değerleri



Şekil 6. TPM01 Kodlu PAC için BET Değerleri



Şekil 7. TPM02 Kodlu PAC için BET Değerleri



Şekil 8. TPM03 Kodlu PAC için BET Değerleri

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında incelenen granül ve toz aktif karbon örnekleri, ülkemizde ilk kez uygulanan bir teknoloji kullanılarak üretilmiştir. Dünyada yaklaşık on ülkede ticari üretimi yapılan aktif karbonların lisans-patenleri ile burada uygulanan üretim teknolojisinin kıyaslanması yapıldığında ülkemiz açısından bu alanda büyük bir teknolojik avantajın ortaya çıktığı görülebilir. Örneklere uygulanan testler TS, ASTM ve AWWA-APHA-EPA standartlarında olup, bazı testler yurtdışındaki akredite laboratuvarlarda yaptırılmıştır. Aktif karbon için en önemli parametreler BET özgül yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımıdır. Bu

çalışma kapsamında gerek üretim aşamasında yapılan önerilerle ve gerekse de boyutlandırmadaki müdahalelerimizle 8. Bölüm’de özetlenen sonuçlara ulaşılmıştır. Ulaşılan değerler şu şekildedir: İyot sayısı (mg/g) 995, Metilen değeri (mg/g) 420, Kül % (w/w) 2.5, Klorür % (w/w) n.d., BET-N₂ Yüzey alanı (m²/g) 850 v.b. Bu değerler yaklaşık yüz yıldır bu konu üzerinde çalışarak milyar dolar sermayeli uluslararası şirketlerin piyasaya sunduğu aktif karbonlara ait değerlerle alanında yarışabilecek ürün niteliğindedir. Çalışmada adsorpsiyon testlerinde korelasyon katsayısı % 99’un altına düşmemiştir.

Adsorpsiyon amacıyla kullanılacak aktif karbonun dikkat çekici özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanının büyüklüğü, adsorplamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin de fazla olması anlamına gelmektedir. Bu gözeneklilik aktif karbonun etkili kullanımının gereğidir. Aktif karbonun gözenekliliği konusunda laboratuvar ortamında fikir veren parametreler büyük moleküler yapılar için metilen değeri, küçük moleküler yapılar için iyot numarasıdır (Norit, 1983). Bu iki test sonucuna göre hangi tür aktif karbonla hangi adsorpsiyon çalışmasının yapılması gerektiğine karar verilebilir. Daha ileri analiz tekniği olan BET yüzey alanı ve gözenek dağılımının tespiti kesin bilgilere ulaşılmasını sağlar. Ancak ülkemizde bu deneyler için çok az sayıda ve sınırlı kullanımda olan cihaz vardır. Bu parametrelerin yanı sıra bir aktif karbon için nem miktarı, kül içeriği, sertliği, abrasyon düzeyi, pH’ı v.b. unsurlar aktif karbon için bir bütün olarak değerlendirilmelidir.

Ülkemizde adsorpsiyon uygulaması yapan az sayıda arıtma tesisi mevcuttur. Özellikle içme suyu arıtma tesislerinde bu ileri uygulamaya geçen iki-üç tesis vardır. İçme suyu kalitesi için TSE 266 kapsamında ele alınan parametreler ne yazık ki EPA ve WHO gibi gelişmiş ülkelerde izlenen parametre sayı ve nitelikleri ile kıyaslanamayacak düzeydedir. Bu kalite parametreleri incelendiğinde yarıdan fazlası ancak ileri arıtma uygulaması ile gerçekleştirilebilir ve bu iş içinde aktif karbon gerekmektedir. Özellikle su rezerv alanlarında su yaşının artması veya rezevlerin kullanım sürelerinin uzamasıyla su kalitesi istenmese de ve gerekli özen gösterilmiş olsa bile organik içerikli moleküllerin derişimlerinin artmasına yol açacaktır. Bu nedenle ileri artma yapan içme suyu tesislerinde izlenen MIB ve GEOSMIN parametreleri testlerinin sonuçları kabul edilebilir düzeye düşürülmesi için aktif karbon kullanımı gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan aktif karbonlar İSKİ’nin ihalelerinde yeterlilik alan ürünlerdir. Yabancı üreticilerin yeterlilik alamadığı düşünülürse ürün kalitesi hakkında fazlaca bir şey söylemeye gerek kalmaz. Yüzlerce kullanım alanı olan aktif karbonu, sadece arıtma ile sınırlayamayız. Bu kapsamda en acil ihtiyaçlardan biri stratejik önemi olan savunma sanayimiz için gereklidir. Yerli üretim ile geliştirilmiş aktif karbonun milli savunmamız için ayrı bir önemi vardır, ve bu durum acil ihtiyaçlarımızın başında gelmektedir. Günümüz sanayisinde çok çeşitli sektörel faaliyetlerde aktif karbon kullanılmasına rağmen gümrük kayıtlarımızda bu durum yansıtılmamaktadır. Bunun çeşitli nedenleri sayılabilir. Gelişmiş ülkelerde adsorban olarak kullanılan aktif karbon üretici firma tarafından alınarak rejenere edilmekte veya üretici tarafından bertarafı sağlanmaktadır. Buna karşın adsorpsiyon atıkları tehlikeli ve zararlı madde sayılmasına rağmen, ülkemizde aktif karbon kullanıcılarının bu sorunu nasıl çözümlediği henüz belgelenememiştir. Yasal olarak bu hükmün ihale şartlarına konulmadığı bilinmektedir. Rejenerasyonu işletmelerin kendi bünyelerinde yapabilmeleri mümkün değildir. Yerli bir aktif karbon üreticisi olmadan, yasal olan bu şartı gündeme getirmek, maliyetleri zorlayabilecektir, ayrıca henüz idari makamlarca konu bu boyutu ile ele alınmamıştır. Adsorpsiyon konusunda çok sayıda akademik çalışma yapılmış olmasına rağmen, araştırmacıların yayınlarında kullandıkları aktif karbonun kalite parametrelerine yer veren çok az yayın olması konunun henüz yeterli şekilde incelenemediğinin de bir kanıtıdır.

TEŞEKKÜR

Bu makalenin hazırlanması için gerekli veriler; üretim, proses ve ürün kalitesi konusunda danışmanlığını yaptığım TEKNOPARK Aktif Karbon Teknoloji Sitesi Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından sağlanmıştır, Şirketin tüm yöneticilerine teşekkür ederim. TEKNOPARK yönetim kurulu üyesi ve aktif karbonun her aşamasında zamana karşı sınır tanımadan çalışan ve ürünü oluşturan Erhan Doğudan'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Ürün kalitesinin saptanması için aktif karbon örneklerinin yurt dışındaki laboratuvarlarda çapraz sonuçlarının alınmasında yardımcı olan ve adsorpsiyon konusunda verdiği katkılar için Prof. Dr. Kadir Yurdakoç'a ayrıca teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- American Waterworks Association & American Society of Civil Engineers (1997): "Water Treatment Plant Design", 3rd Ed. McGraw-Hill Companies, USA
- APHA, AWWA, WPRC (1989): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", Washington D.C., American Public Health Association., USA.
- Choma J., Jaroniec M. (1987): "Materials Chem. Phys. 18, 409.
- Dubinin M. M. (1980): "Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 22.
- Dubinin M. M. (1966): "Chemistry and Physics of Carbon", M. Dekker, New York.
- Jankowska H. vd. (1991): "Active Carbon", Ellis Harwood Ltd, Poland
- Jaroniec M., Choma J. (1986) : Materials Chem. Phys. 15, 521
- Kadlec O. (1979): "The Characterization of Porous Solids" Proceeding Swiss-British Symp. SCI, London.
- Klinik J. (1981): "Ph.D. Thesis" Academy of Mining and Metallurgy, Cracow
- Morgan I., Fink C. E. (1989): "Activated Carbon Production", Chem. Ind. Eng. 2, 219
- Norit (1983): "Activated Carbon" Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands.
- Stoeckli H. F., Kraehenbuehl F. (1984): "The External Surface of Microporous Carbons, derived from Adsorption and Immersion Studies", Carbon, 22, 297.
- Şengül F., Küçükgül E. Y. (2001): "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fak. Yayınları, No 153, İzmir
- Thcoboglanous W.M. (1991): "Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse" 3rd. Ed. McGraw-Hill Int., USA.
- Weber J. Jr., Canale R. P. (1972): "Physicochemical Processes for Water Quality Control", USA <http://www.activated-carbon.com/carbon.html>